

SÉRIE A — N° 159

N° D'ORDRE 181

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université

PAR

Georges FASAL

1^{re} Thèse : **CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES PYRROLIDONES**

2^e Thèse : **PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ**

Soutenues le 6 Juillet 1927 devant la Commission d'examen

M. JEAN PERRIN	<i>Président.</i>
M. BLAISE	} <i>Examineurs.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS	

PARIS

Librairie Scientifique Albert BLANCHARD

3 bis, Place de la Sorbonne

1927

SÉRIE A — N° 159

N° D'ORDRE 181

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université

PAR

Georges FASAL

1^{re} Thèse : **CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES PYRROLIDONES**

2^e Thèse : **PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ**

Soutenues le 6 Juillet 1927 devant la Commission d'examen

M. JEAN PERRIN . . .	<i>Président.</i>
M. BLAISE	} <i>Examineurs.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS .	

PARIS

Librairie Scientifique Albert BLANCHARD

3 bis, Place de la Sorbonne

1927

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

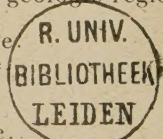
Professeurs Honoraires . . .
 { P. PUISEUX . . .
 { V. BOUSSINESQ . . .
 { A. JOANNIS . . .
 { H. LE CHATELIER . . .
 { H. LEBESGUE . . .
 { A. FERNBACH . . .
 { A. LEDUC . . .
 { G. SAGNAC . . .

Emile PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
 G. KËNIGS . . . Mécanique physique et expérimentale.
 E. GOURSAT . . . Calcul différentiel et calcul intégral.
 P. JANET . . . Electrotechnique générale.
 F. WALLERANT . . . Minéralogie.
 H. ANDOYER . . . Astronomie.
 P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
 E. HAUG . . . Géologie.
 Gabriel BERTRAND . . . Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
 M. CAULLERY . . . Zoologie (Évolution des êtres organisés).
 C. CHABRIÉ . . . Chimie appliquée.
 G. URBAIN . . . Chimie minérale.
 Emile BOREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathématique.
 L. MARCHIS . . . Aviation.
 Jean PERRIN . . . Chimie physique.
 Rémy PERRIER . . . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 H. ABRAHAM . . . Physique.
 M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
 E. CARTAN . . . Géométrie supérieure.
 L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
 E. VESSIOT . . . Théorie des groupes et calcul des variations.
 A. COTTON . . . Physique générale.
 J. DRACH . . . Application de l'analyse à la géométrie.
 Charles FABRY . . . Physique.
 Charles PÉREZ . . . Zoologie.
 Léon BERTRAND . . . Géologie appliquée et géologie régionale.
 R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
 E. RABAUD . . . Biologie expérimentale.
 P. PORTIER . . . Physiologie comparée.
 E. BLAISE . . . Chimie organique.
 P.-A. DANGEARD . . . Botanique.
 P. MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
 P. WINTREBERT . . . Anatomie et histologie comparées.
 O. DUBOSCQ . . . Biologie maritime.
 G. JULIA . . . Mathématiques générales.
 A. JOB . . . Chimie générale.
 A. MAILHE . . . Étude des combustibles.
 L. LUTEAUD . . . Géographie physique.
 Eugène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.

Professeurs
 L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
 E. VESSIOT . . . Théorie des groupes et calcul des variations.
 A. COTTON . . . Physique générale.
 J. DRACH . . . Application de l'analyse à la géométrie.
 Charles FABRY . . . Physique.
 Charles PÉREZ . . . Zoologie.
 Léon BERTRAND . . . Géologie appliquée et géologie régionale.
 R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
 E. RABAUD . . . Biologie expérimentale.
 P. PORTIER . . . Physiologie comparée.
 E. BLAISE . . . Chimie organique.
 P.-A. DANGEARD . . . Botanique.
 P. MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
 P. WINTREBERT . . . Anatomie et histologie comparées.
 O. DUBOSCQ . . . Biologie maritime.
 G. JULIA . . . Mathématiques générales.
 A. JOB . . . Chimie générale.
 A. MAILHE . . . Étude des combustibles.
 L. LUTEAUD . . . Géographie physique.
 Eugène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.

E. HÉROUARD . . . Zoologie.
 E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseign^t P. C. N.)
 V. AUGER . . . Chimie analytique.
 M. GUICHARD . . . Chimie minérale.
 A. GUILLET . . . Physique.
 C. MAUGUIN . . . Minéralogie.
 L. BLARINGHEM . . . Botanique.
 A. MICHEL-LÉVY . . . Pétrographie.
 A. DEREIMS . . . Géologie.
 R. DONGIER . . . Physique du globe.
 A. DENJOY . . . Calcul différentiel et intégral.
 H. BÉNARD . . . Physique (P.C.N.).

E. DARMOIS . . . Physique.
 G. BRUHAT . . . Physique.
 H. MOUTON . . . Chimie physique.
 L. JOLEAUD . . . Paléontologie.
 M. JAVILLIER . . . Chimie biologique.
 A. DUFOUR . . . Physique (P.C.N.).
 F. PICARD . . . Zoologie (Evolution
 êtres organisés).
 ROBERT-LÉVY . . . Zoologie.
 L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
 A. GUILLIERMOND . . . Botanique (P. C. N.).
 A. DEBIERNE . . . Radioactivité.



Secrétaire Daniel TOMBECK.

A mon Maître

MADAME RAMART-LUCAS

Maître de Conférences à la Sorbonne

Hommage de respectueuse et vive reconnaissance.

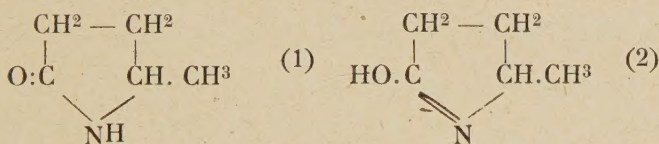
A MES CHERS PARENTS

Témoignage d'affection.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PYRROLIDONES

Malgré le grand intérêt qui s'attache aux pyrrolidones, tant au point de vue physiologique qu'au point de vue chimique, ces composés ont été très peu étudiés. Ceci s'explique par la difficulté avec laquelle ils étaient obtenus.

Tafel (1), en 1887, a montré, que l'acide γ -aminovalerianique formait, en se deshydratant, un anhydride interne auquel il a attribué l'une des formules :



Le même savant obtint ensuite plus facilement cette substance, en distillant le produit de réduction de l'acide phénylhydrazine lévulique.

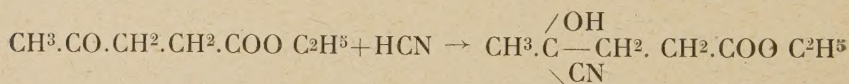
Un peu plus tard, en poursuivant l'étude de ce composé, Tafel constate que vis-à-vis de certains réactifs, il se comporte comme s'il avait la formule (1). Traité par l'acide nitreux, il donne une substance qu'il n'a pu isoler à l'état pur, mais qui possède les propriétés des nitrosamines ; ce composé donnait des réactions colorées avec le phénol et l'acide sulfurique,

(1) TAFEL, Ber. D. Ch. G. t. 20, p. 249.

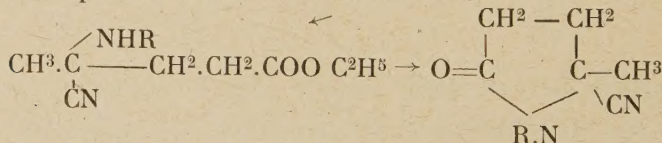
(2) " " " " t. 22, p. 1860.

régénèrait la pyrrolidone sous l'influence des réducteurs, formait par action des alcalis de l'acide oxyvalèrianique avec départ d'azote.

Kühling (1) en 1889, puis en 1905, en collaboration avec Falk (3) prépara quelques dérivés de la pyrrolidone de la façon suivante: l'éther de l'acidelévilique traité par de l'acide cyanhydrique donne une cyanhydrine. Si l'on traite ce composé, sans l'isoler, par de l'ammoniac ou des amines il se fait d'abord avec élimination d'eau un dérivé aminé lequel se cyclise en perdant une molécule d'alcool. Il s'est ainsi formé une N-alcoyl-méthylpyrrolidone possédant une fonction nitrile :



qui, traité par une amine $\rightarrow \text{R.NH}$



Un peu plus tard M.M. Baillie et Tafel (2), puis M.M. J. Tafel et Stern (4) ont préparé certaines pyrrolidones substitués à l'azote, en réduisant les succinimides correspondantes par électrolyse en milieu sulfurique :



(1) KÜHLING, Ber. D. C. G. t. 22, p. 2364 [1889] et t. 23, p. 708. [1890].

(2) BAILLIE et TAPPEL, Ber. D. C. G. t. 32, p. 68-78. [1899].

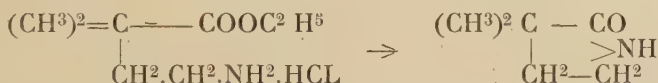
(3) KÜHLING et FALK, Ber. D. C. G. t. 38, p. 1215-18 [1905].

(4) TAPPEL et STERN, Ber. D. C. G. t. 33, p. 2224-36 [1900].

M.M. Haitinger (1) et L. Wolff (2), décrivirent sous des noms différents l'acide pyrrolidone carbonique obtenu en chauffant l'acide aminoglutarique.



M. Blaise (3) en cherchant à préparer l'acide aminodiméthylbutyrique à partir du chlorhydrate de son éther éthylique obtint diméthylpyrrolidone.



Aucun de ces savants n'a poursuivi l'étude des pyrrolidones : D'une part, elles n'étaient pas l'objet de leurs recherches, et d'autre part ils ne les obtenaient qu'en très petites quantités.

Grâce aux travaux de M.M. Haller et Bauer (4) nous avons pu aborder l'étude des méthyldialcoylpyrrolidones.

Ces auteurs ont montré, que si l'on fait agir l'amidure de sodium sur des cétones dont les atomes de carbone en α ne possèdent plus d'atomes d'hydrogène libre, il se produit une rupture de la molécule avec formation d'une amide et d'un carbure.

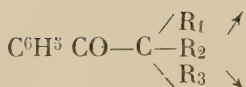
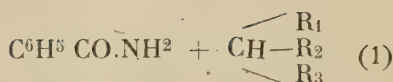
Ainsi avec les trialcoylacétophénones, la réaction peut être représentée par le schéma :

(1) HAITINGER, Monatshefte für Chemie, t. 3, p. 228.

(2) WOLFF, Ann. 260. p. 124, [1890].

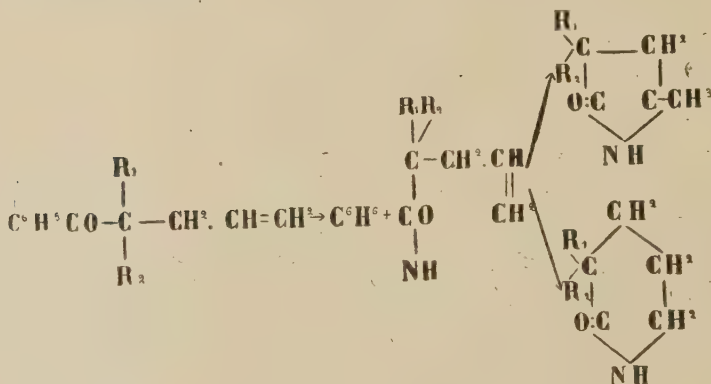
(3) M. BLAISE, Bull. Soc. Chim., (3) t. XXI. p. 629 [1899].

(4) HALLER et BAUER, C. R. 1914, t. 158, p. 1086.



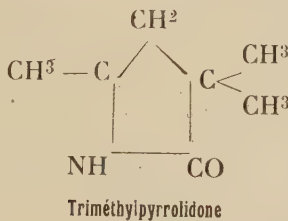
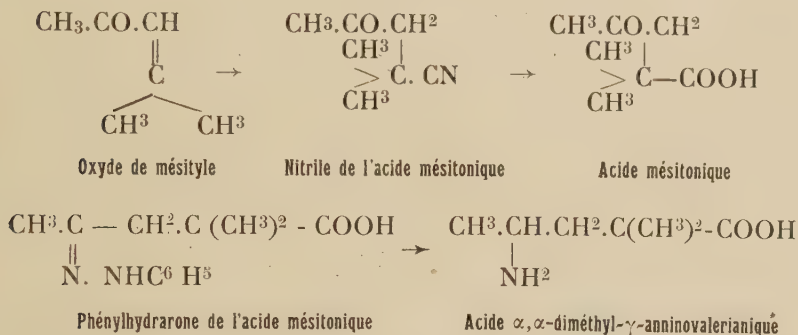
La réaction dans le sens se fait en quantité d'autant plus importante que les radicaux R^1 , R^2 , R^3 , ont un poids moléculaire plus élevé.

Si l'un des radicaux est un reste allylé, on obtient au lieu d'une triacétylacétamide un composé cyclique isomère. On pouvait assigner à cette substance soit la constitution d'une dialcoylpipéridone soit celle d'une méthyldialcoylpyrrolidone :



MM. Haller et Bauer ont réalisé la synthèse de la triméthylpyrrolidone et l'ont identifiée avec le produit de coupure de la triméthylacétophénone. Cette synthèse a été faite de la façon suivante : L'oxyde de mésityle a été traité par du cyanure de

potassium suivant la méthode imaginée par A. Lapworth, (1) et le produit ainsi obtenu a été saponifié. On obtient, dans ces conditions, un mélange d'acide mésitonique et d'acide mésitylique, qu'on sépare en fractionnant sous pression réduite de leurs éthers éthyliques. Après saponification de son éther, l'acide mésitonique est traité par de la phénylhydrazine et l'hydrazone obtenue est réduite. Les réactions successives que nous venons d'énumérer peuvent se traduire ainsi :



M. Volmar (2) a également obtenu la triméthylpyrrolidone en traitant la triméthylnaphtylcétone par de l'amidure de sodium.

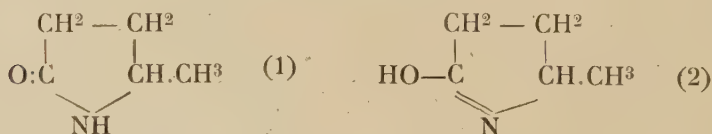
(1) Arthur LAPWORTH, *Journ. chem. Soc.* t. LXXXV 1904, p. 1214.

(2) VOLMAR, Thèse de doctorat, Paris 1913.

MM. Haller et Bauer n'ont pas poursuivi l'étude de ces composés, ils ont seulement constaté que chauffé avec de l'acide chlorhydrique la triméthylpyrrolidone donne le chlorhydrate de l'acide γ -amidovalérianique. Et que, traitée par l'amidure de sodium et l'iodure de méthyle, cette même triméthylpyrrolidone est transformée en tétraméthylpyrrolidone.

Nous nous sommes proposé de préparer un certain nombre de composés de substitution des méthyldialcoylpyrrolidones et d'étudier les substances ainsi obtenues.

Nous désirions en particulier fixer leur constitution. En effet, les pyrrolidones peuvent réagir sous l'influence de l'amidure de sodium et des halogénures d'alcoyles, pour donner des dérivés alcoylés sous deux formes tautomères :



Et le radical pourra être fixé soit sur l'O soit sur l'N.

Notre travail sera divisé en quatre parties :

Dans la première nous décrirons la préparation et les propriétés d'un certain nombre d'alcoyl - triméthyl, - et diméthyléthylpyrrolidones.

Dans la deuxième partie nous exposerons l'action des hydrides sur les combinaisons ainsi obtenues.

Le troisième chapitre comprendra l'étude de l'action des dérivés organomagnésiens sur ces mêmes pyrrolidones.

Enfin, la dernière partie traitera de l'action des réducteurs sur ces mêmes complexes.

Ces recherches ont été exécutées au laboratoire de Mme Ramart-Lucas, Maître de conférence à la Sorbonne. Qu'elle nous permette de lui exprimer notre profonde gratitude et notre plus respectueuse reconnaissance, pour les nombreux conseils et encouragements qu'elle n'a cessé de nous prodiguer au cours de nos recherches.

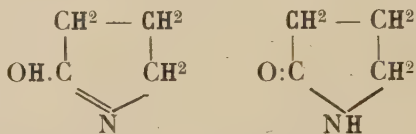
PREMIÈRE PARTIE

ALCOYLATION DE LA TRIMÉTHYL ET DE LA DIMÉTHYLÉTHLYPYRROLIDONE

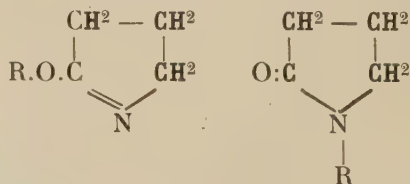
En dehors du travail de MM. Haller et Bauer sur la méthylation de la triméthylpyrrolidone, (1) nous ne connaissons aucun travail concernant l'alcoylation des pyrrolidones.

Différents savants ont étudié à ce point de vue, comme nous le verrons plus loin, des molécules de structures différentes mais renfermant dans un cycle le groupe - CO.NH. - Les résultats de ces recherches sont souvent confus et contradictoires.

Suivant les conditions expérimentales, on peut concevoir que les pyrrolidones réagissent sous l'une ou l'autre des formes tautomères :



Traité par de l'amidure de sodium, chacun de ces composés peut donner un dérivé sodé. Si sur ce dérivé sodé, on fait agir des halogénures d'alcoyles, il se formera des alcoylpyrrolidones ayant la constitution soit d'un dérivé en O soit d'un dérivé en N.



(1) MM. HALLER et BAUER, C. R. 1914, t. 158, p. 1086.

Nous verrons un peu plus loin que, par la façon dont ces dérivées alcoylés se comportent vis à vis des hydracides, on peut leur assigner la formule (II).

Sur la triméthylpyrrolidone sodée au moyen de l'amidure de sodium nous avons fait réagir successivement :

- 1) L'iodure de méthyle.
- 2) le chlorure de benzyle.
- 3) le bromure d'allyle.
- 4) l'éther iodacétique.

Sur la diméthyléthylpyrrolidone :

- 1) le chlorure de benzyle.
- 2) l'iodure de butyle normal.

Nous allons décrire, le mode opératoire qui a été le même dans tous les cas.

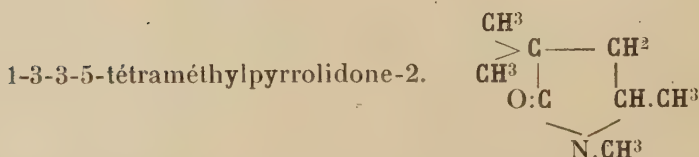
Dans un ballon, muni d'un réfrigérant à reflux « Vigreux » et d'une ampoule à brome, on introduit de l'éther anhydre et la quantité théorique d'amidure de sodium, soit une molécule d'amidure pour une molécule de pyrrolidone, et l'on ajoute goutte à goutte la triméthylpyrrolidone en solution éthérée.

La réaction est assez vive et l'on observe un dégagement d'ammoniac. Le dérivé sodé est insoluble dans l'éther et forme une masse volumineuse. Quand toute la triméthylpyrrolidone est introduite, on porte à l'ébullition pendant deux heures au bain marie, en agitant de temps en temps. La solution est légèrement colorée en jaune-brun. On cesse de chauffer, on laisse refroidir, puis l'on introduit peu à peu une molécule d'halogénure d'alcoyle. On maintient ensuite le mélange à l'ébullition pendant quelques heures.

La réaction terminée, on verse le mélange avec précaution dans de l'eau pour dissoudre les halogénures de sodium. La solution étherée est décantée et bien lavée à l'eau jusqu'à neutralité. La solution aqueuse est également épuisée à l'éther, la pyrrolidone est un peu soluble dans l'eau) et cette dernière solution est jointe à la première. On sèche sur du sulfate de sodium anhydre et, après avoir chassé le solvant, on rectifie sous pression réduite.

Les rendements sont bons, ils varient entre 75 % et 85 % de la théorie.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLE SUR LA TRIMÉTHYLPYRROLIDONE



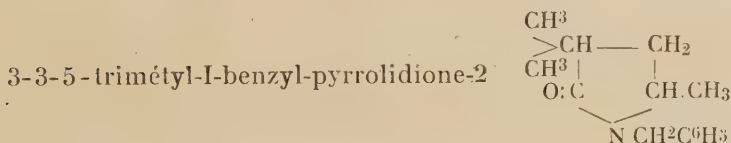
5 g de triméthylpyrrolidone en solution dans 50 c c m d'éther anhydre ont été sodés au moyen de 1 gr 5 d'amidure de sodium, finement pulvérisé. La réaction se déclanche aussitôt, elle est très violente et l'ammoniac se dégage même à froid. Le dérivé sodé ainsi obtenu est condensé avec un léger excès d'iodure de méthyle.

Après le traitement déjà décrit on obtient un produit que l'on distille sous pression réduite. C'est un liquide incolore, bouillant à 95-96° sous 16 mm, ayant une forte odeur de menthol.

(1) MM. HALLER et BAUER, C. R. 1914, t. 158, p. 1086.

Analyse :	1.	2.
Substances :	0,1526 g	0,1475 g
CO ² :	0,3794 »	0,3657 »
H ² O :	0,1377 »	0,1441 »
Calculé pour C ⁸ H ¹³ O N :	C=67,4 %	H=10, 6 %
Trouvé :	C=67,4 %	H= 9,75 % 1.
	C=67,8 %	H=10, 1 % 2.

ACTION DU CHLORURE DE BENZYLE SUR LA 3-3-5 TRIMÉTHYLPYRROLIDONE-2.



Préparation : On sode la triméthylpyrrolidone avec l'amidure de sodium au sein de l'éther anhydre. Le dérivé sodé se prend en masse. Après avoir chauffé deux heures au bain marie, on ajoute le chlorure de benzyle. La réaction est violente. La masse volumineuse du dérivé sodé de la triméthylpyrrolidone diminue et le chlorure de sodium se précipite au fond du ballon. On chauffe encore trois heures, on soumet le mélange au traitement habituel et l'on distille.

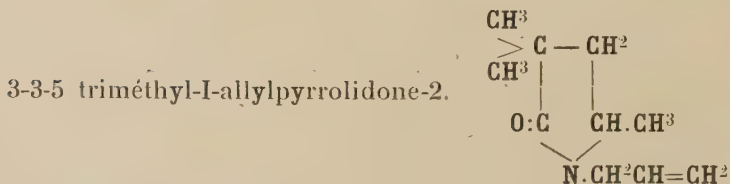
Un peu de chlorure de benzyle et de triméthylpyrrolidone n'ayant pas réagi est recueilli, puis de 162-163° sous 13 mm distille une huile qui se prend en masse par refroidissement. Par cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient de très beaux cristaux blancs fondant à 52°. L'analyse correspond bien à la combinaison cherchée.

Analyse :

	1.	2.
Substances :	0,1580 g	0,1622 g
CO ² :	0,4450 g	0,4597 g
H ² O :	0,1280 g	0,1300 g
Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁹ O N :	C=77, 4 %	H=8, 7 %
Trouvé :	C=76,81 %	H=9,00 % 1.
	C=77,29 %	H=8, 7 % 2.

Propriétés : Cette substance est un solide blanc, très soluble dans la plupart des solvants, assez peu soluble à froid dans la ligroïne. Par refroidissement une solution de ce produit dans la ligroïne laisse déposer, par cristallisation troublée, de fines aiguilles, groupées en petites houppes. Par évaporation lente du solvant, on obtient de beaux cristaux blancs et transparents.

ACTION DU BROMURE D'ALLYLE SUR LA 3-3-5- TRIMÉTHYLPYRROLIDONE-2



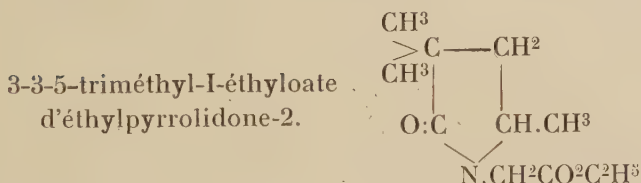
Préparation : On fait agir 48 g. de bromure d'allyle sur 50 g. de la 3-3-5-triméthylpyrrolidone, sodées au moyen de 15 g. d'amidure de sodium d'après les méthodes déjà décrites. On obtient 45 g. de triméthylallylpyrrolidone. Le rendement est donc de 90 % de la théorie.

Analyse :

	1.	2.
Substances :	0,1536 g	0,1749 g
CO ² :	0,4025 g	0,4590 g
HO ² :	0,1377 g	0,1579 g
Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁷ O N :	C=71, 8 %	H=10, 2 %
Trouvé :	C=71,47 %	H=10, 2 % 1.
	C=71,58 %	H=10,10 % 2.

Propriétés : c'est un liquide incolore et assez mobile, d'une faible odeur de menthol. Il distille à 138° sous 25 m/m et décolore l'eau de brome.

ACTION DE L'ÉTHER IODACÉTIQUE SUR LA 3,3-5, TRIMÉTHYLPYRROLIDONE



Préparation : L'opération a été conduite comme précédemment. La réaction est très vive quand on ajoute l'éther iodacétique. Après le traitement habituel on obtient :

- 1° Un liquide alcalin, qui neutralisé n'a rien laissé déposer ;
- 2° Une solution éthérée neutre, qui distillée sous pression réduite passe entièrement à 152° sous 20 mm.

Analyse :

	1.	2.
Substances :	0,2105 g	0,1643 g
CO ² :	0,4845 g	0,3742 g
H ² O :	0,1587 g	0,1277 g

Calculé pour $C^8H^{11}O\ N$: $C=62,00\%$ $H=8,9\%$

Trouvé : $C=62,1\%$ $H=8,44\%$ 1.

$C=62,12\%$ $H=8,70\%$ 2.

Propriétés : C'est un liquide incolore, assez visqueux et qui bout à 152° sous 20 mm.

ACTION DU CHLORURE DE BENZOYLE SUR LA TRIMÉTHYLPYRROLIDONE

Triméthyl-benzoylpyrrolidone

Dans la préparation de ce corps l'amidure de sodium n'intervient pas et l'on opère de la manière suivante :

On introduit dans un ballon à fond rond, surmonté d'un réfrigérant à reflux, 10 g de triméthylpyrrolidone et 11 g de chlorure de benzoyle. On chauffe le tout pendant 5 heures au bain marie. Lorsque la réaction est terminée, on laisse refroidir, on reprend par l'eau et on épuise avec de l'éther. La solution étherée est lavée avec du carbonate de sodium pour détruire le chlorure de benzoyle n'ayant pas réagi. On décante et l'on sèche la solution étherée sur du sulfate de sodium anhydre. L'éther chassé, on distille les produits sous pression réduite.

La triméthylbenzoylpyrrolidone cristallise dans la ligroïne en beaux cristaux blancs. Le point de fusion est de 88° . Elle est très soluble dans la plupart des solvants usuels.

Analyse :

	1.	2.
Substances :	0,2125 g	0,1620 g
CO^2 :	0,5658 »	0,4301 »

H²O : 0,1364 » 0,1025 »

Calculé pour C¹⁴N¹⁷O²N : C=72, 7 % H=7, 4 %

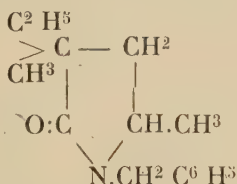
Trouvé : C=72,61 % H=7,18 % (1.)

C=72, 4 % H=7,08 % (2.)

Nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce composé et nous ne pouvons dire s'il possède la formule d'un dérivé N benzoylé.

ACTION DE CHLORURE DE BENZYLE SUR LA 3-5-DIMÉTHYL-3-ETHYLPYRROLIDONE-2

3-5-diméthyl-
3-éthyl-1-benzylpyrrolidone-2.



La diméthyléthylpyrrolidone est sodée au moyen de l'amidure de sodium au sein de l'éther anhydre. La réaction se déclanche aussitôt et le dérivé sodé se prend en masse. Après un chauffage de deux heures au bain marie on ajoute un léger excès de chlorure de benzyle et l'on maintient encore trois heures à l'ébullition. On soumet le mélange au traitement habituel et on distille sous pression réduite.

Il distille d'abord une très petite quantité de chlorure de benzyle n'ayant pas réagi tout le reste du liquide passe à 152° sous 16 mm.

C'est la N-benzyl-diméthyléthylpyrrolidone, liquide incolore. L'analyse correspond bien à la combinaison cherchée.

Analyse :

1) Substance : 0,1549 g $\text{CO}^2=0,4418$ g $\text{H}^2\text{O}=0,1272$ g

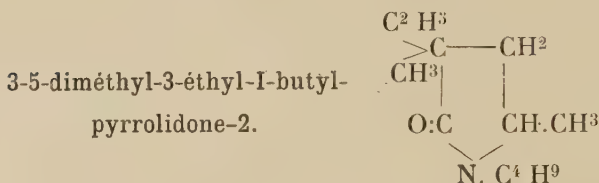
2) » 0,1738 » $\text{CO}^2=0,4979$ » $\text{H}^2\text{O}=0,1468$ »

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{21}\text{ON}$: C=77,94 % H=9,09 %

Trouvé ; 1) C=77,78 % H=9,19 %

2) C=78,13 % H=9,24 %

ACTION DE L'IODURE de BUTHYLE sur la 3-5-DIMÉTHYL- 3-ÉTHYL-PYRROLIDONE-2



10 g de diméthyléthylpyrrolidone ont été sodés au moyen de 3 g d'amidure de sodium, finement pulvérisé, dans 100 ccu d'éther anhydre. La réaction se comporte tout à fait comme dans les cas analogues et le dérivé sodé, ainsi obtenu, est condensé avec un léger excès d'iodure de butyle normal.

Après le traitement déjà décrit on obtient un produit que l'on distille sous pression réduite. Il se prend aussitôt en masse et cristallise dans la ligroïne en beaux cristaux blancs, ayant un point de fusion de 72°.

Analyse :

1) Substance : 0,1348 gr. $\text{CO}^2=0,3619$ gr. $\text{H}^2\text{O} = 0,1375$ g

2) » » 0,1608 » $\text{CO}^2=0,4321$ » $\text{H}^2\text{O} = 0,1653$ »

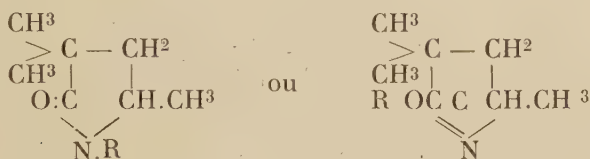
Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{23}\text{ON}$: C = 73,09 % H = 11,67 %

Trouvé : 1) C = 73,24 % H = 11,41 %

2) C = 73,31 % H = 11,50 %

DEUXIÈME PARTIE

Ainsi que nous l'avons dit au début du chapitre précédent, la tryméthylpyrrolidone sodée au moyen de NH^2Na , condensée avec des halogénures d'alcoyles donne naissance à des dérivés alcoylés lesquels, suivant la forme sous laquelle la pyrrolidone a réagit, peuvent avoir l'une ou l'autre des formules :



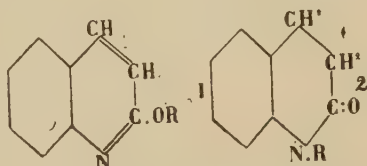
Dans la littérature, nous n'avons trouvé mentionné, aucune recherche concernant la formule que l'on attribue aux produits d'alcoylation directes des pyrrolidones.

Des travaux ont été effectués sur des molécules possédant dans leur cycle la même fonction, afin de déterminer si ce complexe réagit sous l'une ou l'autre des formes isomères —C=N— ou —CO.NH.—

En particulier, nous citerons le travail de MM. Paul Friedlander et Hermann Ostermaier (1) sur le carbostyrile et sur l'hydrocarbostyrile. Ces savants ont montré que l'alcoylation directe

(1) P. FRIEDLANDER et H. OSTERMAIER, *Ber. D. C. G.* t. 14 p. 1916 (1881)-
Ber. D. C. G. t. 15 p. 532 (1882).

de ces composés conduit à des dérivés alcoylés ayant pour le premier la formule (1) et pour le second la formule (2).

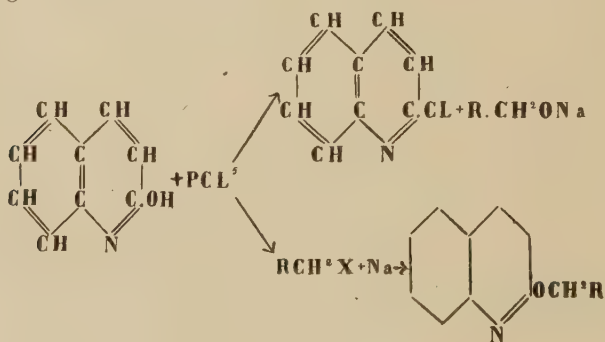


Le carbostyryle réagit sous la forme lactime et l'hydrocarbostyryle sous la forme lactame.

Ils ont démontré l'exactitude de ces formules de la façon suivante pour le carbostyryle :

Ils font agir PCl^5 sur le carbostyryle, ils obtiennent un chlorure auquel ils sont amenés, à attribuer la formule de l'éther chlorhydrique de l'oxyquinoléine. Ils traitent ce chlorure par des alcoolates et il se forme des dérivés alcoylés.

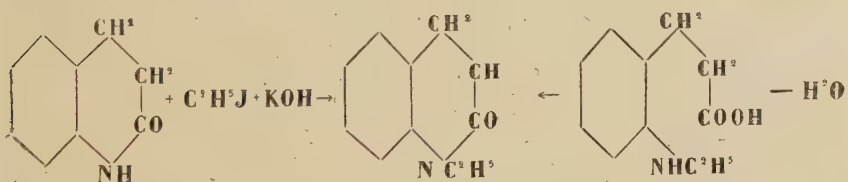
D'autre part, ils font agir des halogénures d'alcoyles en présence de KOH alcoolique sur le carbostyryle et obtiennent les mêmes dérivés alcoylés. Ils en déduisent qu'il s'est formé dans les deux cas un éther oxyde de l'oxyquinoléine et que le carbostyryle agit sous cette forme



(1) Ces substances traitées par des hydrides en tubes scellés à la température de 120° se scindent en halogénure d'alcoyle et carbostyryle.

Les auteurs précédents ont essayé de préparer le dérivé substitué à l'N dans des conditions qu'il serait trop long d'exposer ici mais leurs tentatives ont échoué.

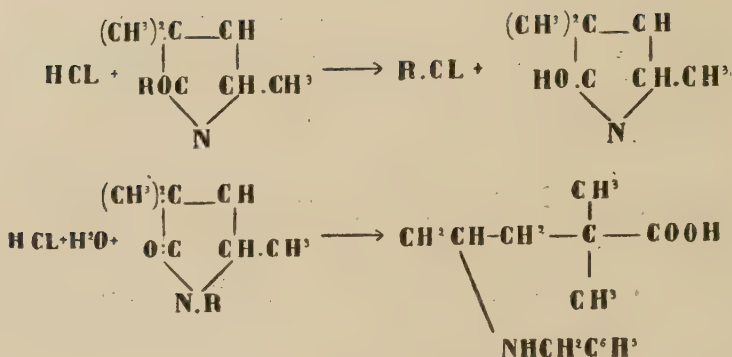
Les choses se passent tout à fait différemment avec l'hydrocarbostyryle. Ce dernier, alcoylé directement par l'iodure d'éthyle en présence de KOH alcoolique, donne un dérivé éthylé identique à celui que l'on obtient par cyclisation de l'acide éthylaminohydrocinnamique et qui est différent du produit de réduction de l'éthylcarbostyryle.



La triméthylpyrrolidone traitée par HCl en tube scellé à 120° pendant 12 heures donne le chlorydrate de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyl- γ -amidovalérianique (1).

Nous pensions donc que nos alcoylpyrrolidones traitées par les hydracides donneraient suivant leur constitution de la triméthylpyrrolidone et un halogénure d'alcoyle (la triméthylpyrrolidone pouvant à son tour donner le sel de l'acide aminotriméthylbutanoïque) ou bien encore le sel d'un acide N-alcoyltriméthylbutanoïque.

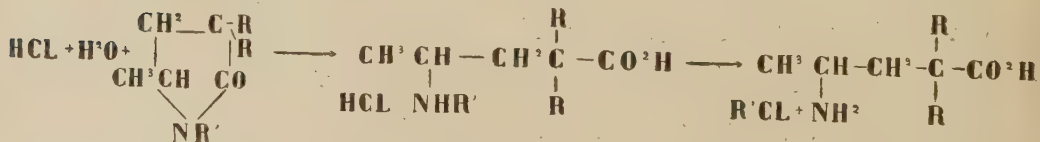
(1) MM. HALLER et BAUER, *Loc. Cit.*



Nous avons soumis nos alcoyltriméthylpyrrolidones à l'action des hydracides et nous avons constaté que même à la température de 180° ces substances ne sont pas attaquées. Ce fait nous conduit à assigner à nos dérivés alcoylés la constitution de N-alcoyltriméthylbutanoïque.

Si l'on chauffe à une température supérieure à 200° l'on obtient le chlorhydrate de l'acide α, α -diméthyl- γ -amidovalérianique et du chlorure de benzyle. Cette réaction peut s'expliquer de la façon suivante :

Sous l'influence des hydracides le noyau pyrrolidonique s'ouvre, il se forme d'abord le sel d'un acide N-alcoyl-aminovalérianique. A cette température la fonction amine secondaire subit une désalcoylation, et le radical alcoylé est éliminé sous forme d'halogénure d'alcoyle :



Il est à remarquer que la 3-3-5 triméthylpyrrolidone chauffée dans les mêmes conditions à la température de 120° s'ouvre facilement en donnant le sel de l'acide γ -aminovalérianique. La présence d'un radical substitué à l'N renforcée donc considérablement la stabilité du noyau.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LA 3-3-5-TRIMÉTHYL-BENZYLPIRROLIDONE-2

Nous avons fait agir sur la triméthylbenzylpyrrolidone l'acide chlorhydrique aqueux en tube scellé, en faisant varier la durée du chauffage et la température.

Après le chauffage en tube scellé nous avons procédé dans tous les cas de la manière suivante: on concentre le contenu du tube au bain-marie et les vapeurs d'acide sont ainsi chassées. Le résidu cristallise. On sépare la triméthylbenzylpyrrolidone qui n'aurait pas subi l'attaque de l'acide par dissolution dans l'éther. Cette solution étherée est évaporée pour récupérer le corps non entré en réaction. La partie insoluble dans l'éther est séparée de la précédente par filtration évaporée à sec, et le résidu est dissout dans la plus petite quantité possible d'alcool absolu. On précipite le chlorhydrate formé par de l'éther anhydre, on filtre et l'on sèche. Un titrage de l'halogène nous renseigne sur le corps formé.

En chauffant en présence d'acide chlorhydrique pendant 12 heures à 120° :

A l'ouverture du tube on ne remarque aucune pression, on récupère le produit du départ qui n'était nullement attaqué.

2° Pendant 12 heures à 150°.

Cet essai nous fournit le même résultat que le précédent.

3° Pendant 24 heures à 150°.

Là encore l'acide chlorhydrique n'a pas réagi.

4° Pendant 15 heures à 180°.

L'essai nous fournit, à côté de la matière initiale récupérée une si petite quantité de chlorhydrate qu'aucune identification ne nous était permise.

5° En chauffant pendant 24 heures à 180°.

A l'ouverture du tube, on remarque une légère odeur de chlorure de benzyle. Après le traitement habituel nous séparons à côté d'une quantité notable de triméthylbenzylpyrrolidonne, un peu du chlorhydrate de l'acide α , α -diméthyl- γ -amidovalérianique, fondant à 164° dont la constitution est déterminée par le point de fusion, le dosage du chlore et l'analyse élémentaire.

6° En chauffant pendant 24 heures à 220°.

Dans ce cas l'odeur du chlorure de benzyle à l'ouverture du tube est bien plus forte que dans le cas précédent, et sauf une très petite quantité de matière inattaquée nous pouvons identifier comme dans le cas précédent le chlorhydrate de l'acide α , α -diméthyl- γ -amidovalérianique du point de fusion 164°.

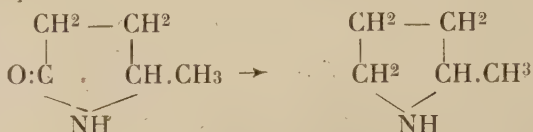
**ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUÉ SUR LA
TRIMÉTHYLBENZYLPIRROLIDONE**

Parallèlement aux essais ci-dessus cités nous avons fait agir l'acide bromhydrique en solution acétique et en solution aqueuse sur la triméthylbenzylpyrrolidone. Les résultats sont les mêmes.

TROISIÈME PARTIE

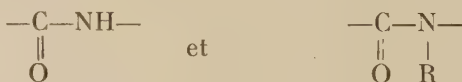
Réduction des Pyrrolidones

M. Tafel (1), en 1887, a obtenu par réduction de la 5-méthylpyrrolidone au moyen de l'alcool amylique et du sodium, la pyrrolidine correspondante.

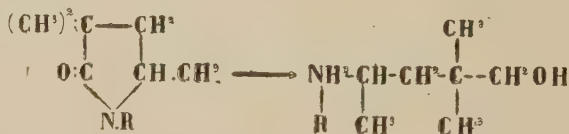


Par analogie avec ses résultats nous espérons transformer nos N-alcoylpyrrolidones en pyrrolidines N-substituées, ce qui eut apporté une confirmation à la formule que nous leur attribuons.

D'autre part les pyrrolidones et les N-alcoylpyrrolidones renfermant dans leurs molécules le complexe



on aurait pu s'attendre à ce que ces composés, réagissant comme des amides substituées, subissent sous l'influence réductrice du sodium et de l'alcool absolu, une hydrogénation conduisant avec ouverture du cycle à un aminoalcool :



(1) M. TAFEL, Ber. C. G. t. 20 p. 249 (1887).

M. Haller (1) a montré que la triméthylpyrrolidone résiste à l'action du sodium et de l'alcool éthylique absolu et que la triméthylpyrrolidone est régénérée avec ses propriétés primitives.

Nous avons repris cette étude, en faisant varier les conditions expérimentales ; nous avons toujours régénéré la pyrrolidone dont nous étions partis.

Il semble donc que la substitution des atomes d'H par deux radicaux méthyles en α vis-à-vis du groupe $-\text{CO.NH}-$ communie à la molécule plus d'inertie vis-à-vis des réducteurs.

Sur la N-éthylate d'éthyl-triméthylpyrrolidone l'action du sodium et de l'alcool a été peu différente. A côté du sel de sodium de ce composé (provenant de la saponification de la fonction éther sel) il s'est formé une petite quantité de triméthylpyrrolidone avec élimination du groupe $-\text{CH}_2\text{COOC}^2\text{H}_5$.

Ce produit ne cristallisant pas, il est possible qu'il soit constitué par un mélange contenant en petites proportions du dérivé en V.

RÉDUCTION DE LA 3-3-5-TRIMÉTHYLPYRROLIDONE

a) Par l'alcool éthylique et le sodium (3)

Nous avons effectué cette réduction par la méthode de MM. Bouveault et Blanc (2) au moyen du sodium et de l'alcool absolu.

(1) M. HALLER, C. R. t. 158 p. 1086 (1914).

(2) MM. BOUVEAULT et BLANC, C. R. 158 p. 148 (1904).

(3) Cette réduction au sein de l'alcool éthylique avait déjà été réalisée par MM. HALLER et BAUER.

On introduit dans un ballon, muni d'un réfrigérant d'argent, 5 g de triméthylpyrrolidone, dissouts dans 40 g d'alcool absolu. D'autre part on ajoute en une seule fois 6 g de sodium, soit environ trois fois la quantité théorique pour la réaction. Lorsque tout le sodium a réagi on ajoute une quantité d'eau suffisante pour dissoudre l'éthylate. On chasse par distillation l'alcool et l'on épuise la solution aqueuse alcaline à l'éther. La solution éthérée est lavée et séchée, l'éther est évaporée et l'on distille le résidu sous pression réduite.

Nous avons retrouvé presque intégralement la triméthylpyrrolidone mise en œuvre. La réduction ne s'est pas effectuée.

Pour ne laisser aucun doute sur le résultat de notre réaction, nous avons fait agir le chlorure de benzoyle sur cette triméthylpyrrolidone récupérée. Nous avons constaté que le point de fusion du dérivé benzoylé obtenu était le même que celui de la triméthylbenzoylpyrrolidone, c'est-à-dire de 88°, et que le point de fusion du mélange restait le même.

b) Par l'alcool amylique et le sodium

Nous avons ensuite employé la technique indiquée par M. Tafel (1). Nous avons placé dans un ballon à fond rond 5 g. de triméthylpyrrolidone, dissouts dans 30 g. d'alcool amylique, et nous avons introduit 3 g. de sodium. La réaction est vive. Lorsque l'attaque se ralentit, on chauffe au moyen d'un bain

(1) M. TAFEL, *Loc. Cit.*

métallique vers 150°. On ajoute de l'alcool amylique jusqu'à disparition complète du sodium. Puis on additionne le produit d'une quantité d'eau suffisante pour décomposer l'amylate. A ce moment on observe la formation de deux couches. La couche supérieure est formée par l'alcool amylique et les produits de réaction. On sépare par décantation la couche amylique de la couche alcaline. La couche alcaline est épuisée à l'éther et cette solution étherée est réunie à la solution amylique. Après avoir séché la solution étherée sur du sulfate de sodium anhydre et évaporé l'éther on distille à la pression ordinaire jusqu'à 150° pour recueillir l'alcool amylique. Puis le résidu est soumis à la distillation sous pression réduite. A 60° sous 23 ^m/_m passent les dernières traces d'alcool amylique. Le thermomètre monte ensuite très vite, il s'établit un palier à 135° sous 23 ^m/_m, la totalité du produit distille à cette température et cristallise immédiatement. Le corps obtenu est de la triméthylpyrrolidone mise en œuvre.

Nous l'avons identifié par son point de fusion, F. 92°, et le point de fusion de mélange de ce corps avec la triméthylpyrrolidone.

RÉDUCTION DE LA 3-3-5-TRYMETHYL-1-BENZYLPIRROLIDONE

Dans ce cas encore, la réduction de la triméthylbenzylpyrrolidone au moyen de l'alcool absolu et du sodium ne s'est pas effectuée et l'on retrouve intégralement le produit de départ.

En effet, le point de fusion du corps obtenu après réduction est le même que celui de la N-benzylméthylpyrrolidone, F. 52°, et le point de fusion du mélange des deux n'est pas abaissé.

RÉDUCTION DE LA 3-3-5-TRIMÉTHYL-1-ÉTHYLOATE D'ÉTHYL-PYRROLIDONE

On effectue cette opération de la manière indiquée pour la réduction des pyrrolidones précédentes. La distillation de la partie neutre donne un produit passant à 123°-124° sous 16^m/m. Cette fraction est constituée par la 3-3-5-triméthylpyrrolidone-2, que nous avons identifié par son point de fusion, F ; 92°, et le point de fusion du mélange de ce corps avec la 3-3-5 triméthylpyrrolidone, lequel est également 92°, et par l'analyse. Ce produit se forme en petite quantité.

La solution alcaline est évaporée à siccité, le résidu est repris par l'alcool, filtré et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu blanc est bien séché.

Pour enlever toute trace de pyrrolidone, nous avons traité ce dernier par de l'éther, filtré et évaporé la solution étherée. Celle-ci ne laissait qu'une quantité toute minime d'une huile jaunâtre qui ne pouvait fournir aucun renseignement.

Le résidu blanc, insoluble dans l'éther, ainsi purifié, commence à fondre vers 170° et la fusion est complète vers 185°.

Substance : 0,1439 g $\text{CO}^2 = 0,2755$ g $\text{H}^2\text{O} = 0,0898$ g
 » : 0,1671 g $\text{CO}^2 = 0,3205$ g $\text{H}^2\text{O} = 0,1038$ g

Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^3\text{N}.\text{Na}$:

C = 52,65 % H = 6,7 % N = 6,7 %, Na = 11,11 %

Trouvé : C = 52,21 % H = 6,82 %.

C = 52,31 % H = 6,79 %.

Pour délibérer l'acide correspondant nous avons traité ce sel de sodium par de l'acide chlorhydrique et nous avons isolé un corps cristallisant en beaux cristaux blanc qui fondait à 122°.

Analyse :

Substance : 0,1734 g

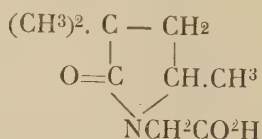
CO^2 : 0,3710 g C = 57,98 %

H^2O : 0,1255 g H = 8,25 %

Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{O}^3\text{N}$: C = 58,37 %

H = 8,10 %

En saponifiant complètement la triméthyl-éthylolate d'éthylpyrrolidone nous avons obtenu le même corps et du même point de fusion. Il correspond donc à la formule.

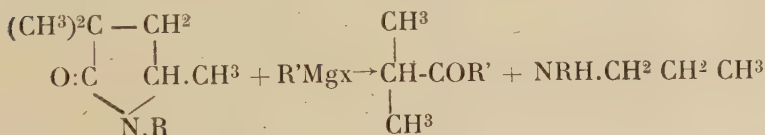


Ainsi que nous l'avons dit plus haut il est possible que le produit de l'action de la triméthylpyrrolidone sur l'éther iodacétique contienne un peu du dérivé en O, et que ce composé se scinde, sous l'action des réducteurs, en acide acétique et triméthylpyrrolidone.

QUATRIÈME PARTIE

ACTION DES ORGANOMAGNÉSIENS SUR LES N-ALCOYL- TRIMÉTHYL-PYRROLIDONES

Nous pouvons envisager la constitution de ces composés comme celle d'amides dialcoylées cycliques. L'action des organomagnésiens sur une telle molécule pourrait conduire à la formation d'une cétone avec départ du groupe NR.R', comme l'a montré pour les amides à chaîne ouverte C. Béis (1) ce qui entraînerait l'ouverture de l'anneau pentacyclique :



Avec certaines amides dialcoylées, Bouveault (2) pour la N-diéthyl-formamide, Busch (3) pour l'éthylanilidebenzoïque et M. Blaise et Mlle Montagne (4) pour la tétréthyl diamideglutarique, signalent l'existence d'une réaction secondaire prédominante dans certains cas dans l'action des organomagnésiens sur de telles molécules. La réaction secondaire a été exprimé par

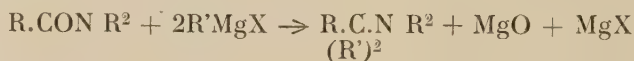
(1) M. BÉIS, C. R. t. 137, p. 575 (1903).

(2) M. BOUVEAULT, *Bull. soc. Chim.* [5] t. 51 p. 1522 [1904].

(3) M. BUSCH *Centralblatt*, (2) p. 1460 (1910).

(4) M. BLAISE et Mlle MONTAGNE C. R. t. 180 p. 1545 [1925.]

M. Blaise et Mlle Montagne, sans rien préjuger du mécanisme de la réaction :



M. Maxim (1) a montré que les amides aromatiques, disubstituées et N-dialcoylées ne réagissent pas, ni avec le bromure d'éthylmagnésium ni avec le bromure de phénylmagnésium. C'est ainsi que se comporte la N-diéthylidiphénylacétamide et la N-diéthylidibenzylacétamide et aussi la N-diéthyl-1-phénylpropaneamide et la N-méthylidiphényl-1, 1-propaneamide.

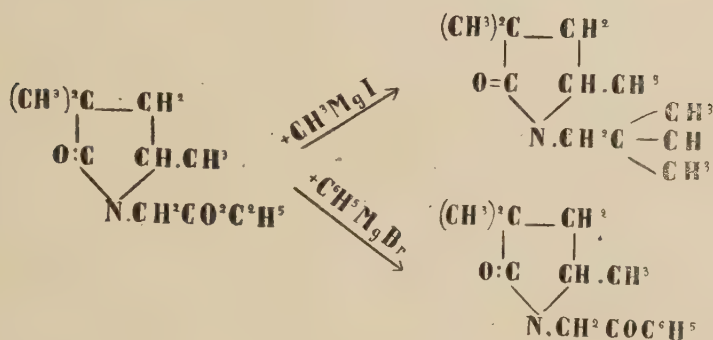
Nous verrons dans le présent travail que la N-benzyltriméthylpyrrolidone et la N-allyltriméthylpyrrolidone ne sont attaquées ni par l'iodure de méthylmagnésium ni par le bromure de phénylmagnésium.

Les réactions ont été faites au sein de l'éther anhydre, du benzène et du toluène. Dans tous les cas les résultats ont été négatifs et la pyrrolidone du départ a été régénérée. Il ne s'est produit aucun dégagement gazeux pour ces pyrrolidones substituées à l'azote.

Sur la N-éthylate d'éthylpyrrolidone la condensation avec les organomagnésiens se fait sur la fonction éther sel et l'on obtient des pyrrolidones possédant dans leur chaîne latérale

(1) M. MAXIM, C. R. t. 182, p. 1393 (1926).

une fonction alcool tertiaire ou une fonction cétone suivant le magnésien employé.



ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIIUM SUR LA 3-3-5-TRIMÉTHYLPYRROLIDONE-2

On emploie deux molécules et demie d'iodure de méthylmagnésium pour une molécule de triméthylpyrrolidone. Dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant à reflux et contenant l'iodure de méthylmagnésium en solution étherée, on verse par petites portions au moyen d'une ampoule à brome la triméthylpyrrolidone en solution étherée. La réaction paraît être très vive. Quand tout le produit est introduit, on chauffe encore trois heures au bain-marie.

Les produits de la réaction sont alors versés sur de la glace pilée et traités par une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque.

Il se forme deux couches. La couche surnageante est la couche étherée. Elle est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après filtration on chasse le solvant, puis on distille sous pression réduite.

La totalité du produit distille à 123-124° sous 16 ^m/_m. C'est de la triméthylpyrrolidone, que nous avons identifiée par son point de fusion.

Il se dégage un gaz lorsqu'on ajoute la triméthylpyrrolidone dans le magnésien. C'est vraisemblablement l'hydrogène fixé à l'azote qui est substitué par MgX en libérant du méthane.

ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM SUR LA N-BENZYL TRIMÉTHYLPYRROLIDONE

Sur une molécule de N-benzyltriméthylpyrrolidone on a fait agir une molécule et demie de magnésium et la condensation a été effectuée successivement :

a) au sein d'éther anhydre en chauffant au bain-marie trois heures. L'appareil est muni d'un dispositif, permettant de recueillir les gaz pouvant se produire. On n'observe aucun dégagement gazeux et on récupère le produit de départ.

b) au sein de benzène en espérant qu'une élévation de température favoriserait la réaction. On n'observe pas de dégagement gazeux et, après le traitement décrit, on retrouve encore la N-benzyltriméthylpyrrolidone de départ fondant à 52°.

ACTION DE BROMURE DE PHENYLMAGNÉSIUM SUR LA 3-3-5-TRIMÉTHYL-1-ALLYLPYRROLIDONE-2

L'opération est analogue à la précédente. On fait agir 4g3 de magnésium sur 28 g de bromure de phényle. Lorsque le magnésien s'est formé on ajoute goutte à goutte 20 g de N-allyltriméthylpyrrolidone; on n'observe pas de réaction. Après le traitement habituel on n'obtient par la distillation qu'une seule fraction passant à 137-138° sous 25 mm. Ce liquide décolore l'eau de brome. L'analyse nous prouve que c'est l'allylpyrrolidone et qu'aucune attaque n'a eu lieu.

Analyse :

Substances :

1) 0,2380 CO² = 0,6240 H²O = 0,2199 C = 71,52 % H = 10,34 %

2) 0,1678 CO² = 0,4409 H²O = 0,1572 C = 71,68 % H = 10,48 %

Calculé pour C¹⁰H¹⁷ON : C = 71,8 % H = 10,2 %

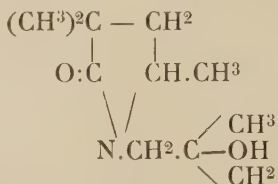
ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA 3- 3-5-TRIMÉTHYL-1-ÉTHYLOATE D'ÉTHYLPYRROLIDONE

Dans ce cas on fait agir trois molécules d'iodure de méthylmagnésium sur une molécule de pyrrolidone. La réaction est extrêmement vive. Après avoir versé toute la cétone, on termine la condensation en chauffant au bain-marie pendant trois heures. Après le traitement habituel la solution neutre étherée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, l'éther est évaporée et le résidu distillé sous pression réduite. La température monte

immédiatement à 165-170° sous 28 m/m et la totalité du produit distille à cette température. Cette fraction est rectifiée une deuxième fois et distille à 168-170° sous 28 m/m.

Le corps ainsi obtenu cristallise en jolis cristaux blancs, solubles dans la plupart des solvants usuels et fond à 76°.

L'analyse nous a donné les valeurs suivantes, par lesquelles nous avons pu identifier le corps correspondant à la formule du N-dimétho-éthylol triméthylpyrrolidone.



Analyse : Substances :	0,2194 g	0,3215 g
CO ² :	0,5349 »	0,7787 »
HO ² :	0,2141 »	0,2985 »

Calculé pour C¹¹H²⁴O²N : C = 66, 3 % H = 10, 5 %

Trouvé : C = 66,49 % H = 12,25 %

C = 66, 0 % H = 10, 3 %

Le réactif magnésien dans ce cas a réagi normalement sur la fonction éther sel en donnant l'alcool tertiaire correspondant.

ACTION DU BROMURE DE PHENYLMAGNÉSIUM SUR LA 3-3-5-TRIMÉTHYL-1-ÉTHYLOATE D'ÉTHYLPYRROLIDONE-2

La condensation du dérivé magnésien et de la pyrrolidone tétra-substituée a été faite successivement :

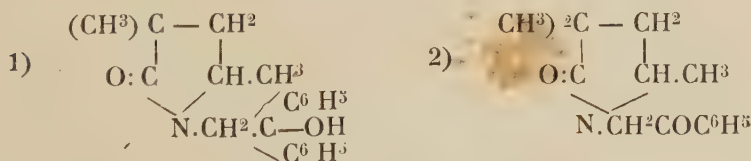
- 1° au sein d'éther ;
- 2° au sein de benzène ;
- 3° au sein de toluène.

Dans ces deux derniers cas on prépare le dérivé magnésien dans l'éther anhydre, introduit la pyrrolidone dissoute dans du benzène ou du toluène anhydre et l'on chasse la plus grande partie de l'éther. La condensation est terminée en chauffant au bain-marie dans le cas du benzène, et au bain de sable dans le cas du toluène, pendant quatre à cinq heures.

Comme dans le cas précédent on fait agir trois molécules de bromure de phénylmagnésium sur une molécule du produit. La réaction est extrêmement vive. On reprend le produit de la réaction de la manière habituelle et l'on distille sous pression réduite.

La dernière fraction seulement passe à température bien constante 207-210° sous 7 mm. C'est une huile jaune assez épaisse, qui n'a toutefois pas cristallisée.

Théoriquement nous pouvons envisager soit la formation d'un alcool tertiaire, soit celle d'une cétone :



Les résultats de l'analyse nous montraient que la réaction s'est arrêtée au terme cétone et nous a fourni le composé (2) la N-phénactyle triméthyl-pyrrolidone et cela, bien que nous ayons employé un grand excès d'organomagnésien.

Analyse : Substances : 0,1950 g 0,1932 g

CO² : 0,5241 g 0,5278 g

H²O : 0,1400 g 0,1423 g

Calculé pour C¹³H¹⁹O²N : C=73,46 % H=7,75 %

Trouvé : C=73,30 % H=8,03 %

C=74, 5 % H=8,19 %

Pour identifier cette cétone nous avons essayé d'obtenir une semicarbazone mais, malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pas pu réussir.

CONCLUSIONS

Nous pouvons résumer ainsi les résultats que nous avons obtenu au cours de nos recherches :

Nous avons montré que les méthyl-dialcoylpyrrolidonés, traitées par de l'amidure de sodium et des halogénures d'alcoyles, donnent naissance, avec d'excellents rendements, à des dérivés alcoylés. Nous avons fixé sur la triméthylpyrrolidone et sur la diméthyléthylpyrrolidone les radicaux les plus différents.

La façon dont ces substances ainsi obtenues se comportent vis-à-vis des hydracides nous a permis de leur attribuer la formule de dérivés N-alcoylés.

Nous avons préparé et étudié les tetra-alcoylpyrrolidones suivantes qui n'avaient pas encore été signalés :

- la 3-3-5-triméthyl-1-benzylpyrrolidone-2,
- la 3-3-5-triméthyl-1-allylpyrrolidone-2,
- la 3-3-5-éthylolate d'éthylpyrrolidone-2,
- la 3-5-Triméthylbenzoylpyrrolidone.
- la 3-5-Diméthyl-3-éthyl-1-benzylpyrrolidone-2,
- la 3-5-diméthyl-3-éthyl-1-butylpyrrolidone-2.

Nous avons ensuite fait réagir sur ces molécules certains réactifs qui nous semblaient susceptibles d'agir sur le groupe

— CO.N  et ainsi de modifier le noyau pyrrolidonique. A cette fin nous les avons soumises successivement à l'action réductrice du sodium et de l'alcool absolu et à celle des dérivés organomagnésiens.

Au cours de cette étude nous avons constaté :

1° Que le noyau pyrrolidonique est devenu beaucoup plus stable du fait qu'un radical est fixé sur l'atome d'azote. C'est ainsi que les hydracides qui transforment par chauffage en tubes scellés à 120° les triacylpyrrolidones en acides diacyl- γ -aminovalérianiques, par ouverture du cycle, n'ont aucune action sur les N-acylpyrrolidones même à la température de 180°.

2° Que le sodium et l'alcool absolu n'exercent aucune action hydrogénante sur le noyau pyrrolidonique.

3° Que les dérivés organomagnésiens laissent également intact le noyau pyrrolidonique.

D'autre part nous avons observé qu'alors que les complexes magnésiens agissent normalement sur le groupement fonctionnel éther-sel de la triméthyl-éthylolate-d'éthylpyrrolidone, l'alcool et le sodium ne réduisent pas cette même fonction.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LA CATALYSE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 26 juin 1927,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le 16 juin 1927,

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

